

MANUFACTURE OF SOLAR CELL

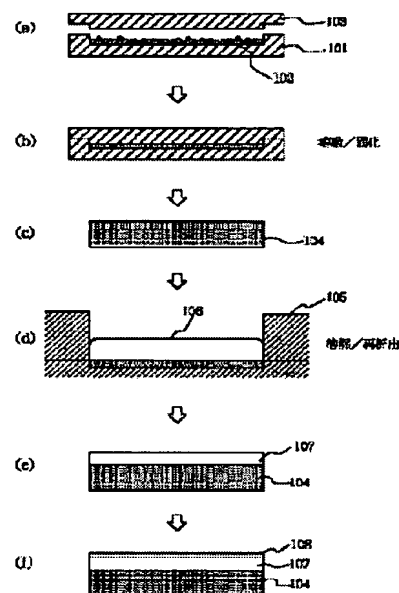
Patent number: JP10098205
Publication date: 1998-04-14
Inventor: NISHIDA AKIYUKI
Applicant: CANON KK
Classification:
- **International:** H01L31/04; H01L21/208
- **European:**
Application number: JP19960248217 19960919
Priority number(s): JP19960248217 19960919

Also published as:

EP0831539 (A2)
US6387780 (B1)
EP0831539 (A3)
AU721108 (B2)

Abstract of JP10098205

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a thin-film crystal Si solar cell, having good characteristics in a convenient process without slicing an ingot by forming a crystal Si substrate, having specified total surface impurity concn. or more, using an In metal solvent. **SOLUTION:** An Si layer 107 is formed on a crystal Si substrate, having an impurity concn. of 10ppm or more by the liq. crystal growth method using an In solvent. Using this layer 107 as an active layer thin-film solar cells are formed, such that the liq. crystal growth is made with In contacted to the metal Si substrate surface, thereby forming an Si layer contg. little impurities, suitable for solar cells. A mold is used for directly forming a metal Si substrate, this eliminates the need for troublesome steps reguining much time for slicing a substrate by the casting method. This also removes most of the impurities from the surface layer in advance by the segregation effect, thereby forming a good Si layer.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-98205

(43)公開日 平成10年(1998)4月14日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04
21/208H 0 1 L 31/04
21/208X
Z

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平8-248217

(22)出願日 平成8年(1996)9月19日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 西田 彰志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

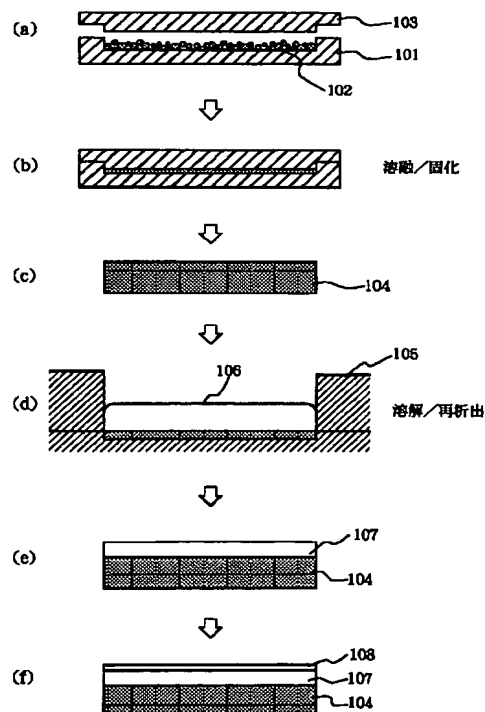
(74)代理人 弁理士 福森 久夫

(54)【発明の名称】 太陽電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、特性の良好な薄膜結晶シリコン太陽電池の製造方法、及び、金属級シリコンを鋳型内で溶融／固化させて板状としその上に結晶シリコン層を形成することによりスライス工程の必要のない安価な太陽電池を提供する。

【解決手段】 本発明の太陽電池の製造方法は、結晶シリコン基体上に金属溶媒を用いた液相成長法によりシリコン層を形成する工程を含む太陽電池の製造方法において、前記結晶シリコン基体表面の不純物濃度の総量が10ppm以上であり電前記金属溶媒がインジウムであることを特徴とする。また、本発明の太陽電池の製造方法は、鋳型に入れた金属級シリコンの粒を、溶融及び固化して板状の金属級シリコン基板を形成する工程と、インジウムを用いた液相成長法により前記金属級シリコン基板の表面にシリコン層を形成する工程とを、有することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶シリコン基体上に金属溶媒を用いた液相成長法によりシリコン層を形成する工程を含む太陽電池の製造方法において、前記結晶シリコン基体表面の不純物濃度の総量が10ppm以上であり電前記金属溶媒がインジウムであることを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項2】 前記液相成長法が水素雰囲気中で行われることを特徴とする請求項1に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項3】 前記結晶シリコン基体が10ppm以上の不純物を含む金属級シリコンからなることを特徴とする請求項1または2に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項4】 鋳型に入れた金属級シリコンの粒を、溶解及び固化して板状の金属級シリコン基板を形成する工程と、インジウムを用いた液相成長法により前記金属級シリコン基板の表面にシリコン層を形成する工程とを、有することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項5】 前記鋳型の材質がカーボン・グラファイト、シリコン・カーバイドまたは窒化シリコンの中から選ばれることを特徴とする請求項4に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項6】 前記金属級シリコン基板と接する前記鋳型の表面は、少なくとも窒化シリコンを含む離型剤が被膜されていることを特徴とする請求項4または5に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項7】 鋳型に入れた金属級シリコンの粒を、溶解及び固化して板状の金属級シリコン基板を形成する工程と、前記金属級シリコン基板の表面を金属溶媒により溶解した後、前記金属溶媒中のシリコンを前記金属級シリコン基板の表面に析出させて第一のシリコン層を形成する工程と、さらにインジウムを用いた液相成長法により前記第一のシリコン層の表面に第二のシリコン層を形成する工程とを、有することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項8】 前記鋳型の材質がカーボン・グラファイト、シリコン・カーバイドまたは窒化シリコンの中から選ばれることを特徴とする請求項7に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項9】 前記金属級シリコン基板と接する前記鋳型の表面は、少なくとも窒化シリコンを含む離型剤が被膜されていることを特徴とする請求項7または8に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項10】 前記第一のシリコン層は10ppm乃至100ppmの不純物を含むp型シリコンであることを特徴とする請求項7乃至9のいずれか1項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項11】 前記金属溶媒はインジウム、ガリウムまたは錫の中から選ばれることを特徴とする請求項7乃至10のいずれか1項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項12】 前記シリコン層の層厚が10μm以上であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項13】 前記シリコン層の層厚が10μm以上であることを特徴とする請求項7乃至11のいずれか1項に記載の太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は太陽電池の製造方法に係る。より詳細には、低コスト基板上に薄膜多結晶シリコンを積層した太陽電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 各種機器の駆動エネルギー源や商用電力と系統連結させる電源として、太陽電池が広く研究されている。

【0003】 太陽電池はコスト的要請から金属のような低価格基板上に素子を形成できることが望まれる。一方、太陽電池を構成する半導体としては一般にシリコンが用いられる。中でも、光エネルギーを起電力に変換する効率すなわち光電変換効率の観点からは、単結晶シリコンが最も優れている。しかし、大面積化および低コスト化の観点からは、アモルファスシリコンが有利とされている。また、近年においては、アモルファスシリコンなみの低コストと単結晶シリコンなみの高エネルギー変換効率とを得る目的で、多結晶シリコンの使用が検討されている。ところが、このような単結晶や多結晶シリコンにおいて従来提案されている方法は塊状の結晶をスライスして板状の基板とするため、その厚さを0.3mm以下にすることは困難であった。従って、基板は、光量を十分に吸収するのに必要以上の厚さを有するため、材料の有効利用が十分ではなかった。即ち、低価格化を図るためにはさらなる薄型化が必要であった。

【0004】 低価格化を目指した多結晶シリコン基板の作製方法として、熔融したSiの液滴を鋳型に流し込むスピン法によりシリコンシートを形成する方法が提案されているが、厚さは最低でも0.1~0.2mm程度となり結晶Siとして光吸収に必要な十分な膜厚(20~50μm)に比べまだ薄型化が十分ではなかった。加えて、このような薄型化では、もはやシリコンシート自体が基板としての強度を有することが困難になり、その結果必然的にシリコンシートを支持する別の安価な基板が要求されるという問題もあった。

【0005】 そこで金属級シリコンからなる基板を形成した後、その上に光吸収に必要な十分な膜厚を有するシリコン層を液相成長法で形成して太陽電池とする試みが報告されている(T.F.Ciszek, T.H.Wang, X.Wu, R.W.Burrows, J.Alleman, C.R.Schwerdtfeger and T.Bekkedahl, "Si thin layer growth from metal solution on single-crystal and cast metallurgical-grade multicrystalline Si substrates", 23rd IEEE Photovoltaic spe

cialists Conference, (1993) p.65)。

【0006】しかしながら、上述の方法では金属溶媒に銅、アルミニウムあるいは錫を用いて金属級シリコンからなる低純度シリコン基板上にシリコン層を形成しているが、いずれの場合も成長初期に自然酸化膜除去の為にエッチバックを行うために主に結晶粒界中に溶媒である金属が取り残されてしまい、太陽電池としての特性は十分なものが得られていなかった。この点を解決する目的で銅及びアルミニウム合金を溶媒に用いてエッチバックを行わない方法が開示されているが (T.H.Wang, T.F.Ciszek, C.R.Schwerdtfeger, H.Moutinho, R.Matson, "Growth of silicon thin layers on cast MG-Si from metal solutions for solar cells". Solar Energy Materials and Solar Cells 41/42 (1996) p.19)、量産化の点では合金の組成制御が複雑になる等の問題がある。

【0007】また金属級シリコンから基板を作製する方法においても、キャスト法によってインゴットを形成し、これをスライスして板状基板を得るという従来の多結晶プロセスと同じであり、安価な材料である金属級シリコンのメリットが生かされていない。

【0008】

【発明が解決しようとしている課題】本発明は、特性の良好な薄膜結晶シリコン太陽電池の製造方法を提供することを目的とする。本発明の他の目的は金属級シリコンを鋳型内で溶融／固化させて板状としその上に結晶シリコン層を形成することによりスライス工程の必要のない安価な太陽電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の従来技術における問題を解決し、上記の目的を達成すべく本発明者が鋭意研究を重ねた結果完成に至ったものであり、特性が良好で安価な結晶太陽電池の製造方法に係わる。

【0010】すなわち、本発明の太陽電池の製造方法は、結晶シリコン基体上に金属溶媒を用いた液相成長法によりシリコン層を形成する工程を含む太陽電池の製造方法であって、前記結晶シリコン基体表面の不純物濃度の総量が10ppm以上であり、前記金属溶媒がインジウムであることを特徴とする。

【0011】また本発明の別の太陽電池の製造方法は、鋳型に入れた金属級シリコンの粒を、溶融及び固化して板状の金属級シリコン基板を形成する工程と、インジウムを用いた液相成長法により前記金属級シリコン基板の表面にシリコン層を形成する工程とを、有することを特徴とする。

【0012】さらに本発明のもう一つ別の太陽電池の製造方法は、鋳型に入れた金属級シリコンの粒を、溶融及び固化して板状の金属級シリコン基板を形成する工程と、前記金属級シリコン基板の表面を金属溶媒により溶解した後、前記金属溶媒中のシリコンを前記金属級シリコン基板の表面に析出させて第一のシリコン層を形成す

る工程と、さらにインジウムを用いた液相成長法により前記第一のシリコン層の表面に第二のシリコン層を形成する工程とを、有することを特徴とする。

【0013】以下では、本発明の製造方法における主要な工程及び構成を示した図1および図2に基づき、本発明の作用に関して説明する。

【0014】①粒状の金属級シリコンを横方向に板状に溝を設けた鋳型内に投入した (図1(a))。

②この鋳型を電気炉内に入れてシリコンの融点 (~1415℃) 以上に一定時間保持することにより金属級シリコンを溶融した。次に温度を下げて固化させることにより板状の基板を作製した (同図(b)及び(c))。

【0015】③得られた金属級シリコン基板をカーボン・グラファイト等で形成されたボート内に載置し、水素雰囲気中でインジウムを用いた液相成長法によりこの基板上にシリコン層を堆積した (同図(d))。

④このシリコン層表面に接合を形成して太陽電池を作製した (同図(e))。

【0016】また本発明の別の製造方法では、

⑤粒状の金属級シリコンを横方向に板状に溝を設けた鋳型内に投入した (図2(a))。

⑥この鋳型を電気炉内に入れてシリコンの融点 (~1415℃) 以上に一定時間保持することにより金属級シリコンを溶融した。次に温度を下げて固化させることにより板状の基板を作製した (同図(b)及び(c))。

【0018】⑦得られた金属級シリコン基板をカーボン・グラファイト等で形成されたボート内に載置し、例えばインジウム等の金属溶媒を金属級シリコン基板上に接触させて電気炉内に入れ、金属級シリコン基板表面層を溶媒中に溶解させた。次いで温度を下げて溶媒中のシリコン濃度を飽和あるいは過飽和状態にして再び金属級シリコン基板表面上にシリコンを析出させた。このとき析出したシリコンはp型(p+)となった (同図(d)及び(e))。

【0019】⑧得られた金属級シリコン基板をカーボン・グラファイト等で形成されたボート内に載置し、水素雰囲気中でインジウムを用いた液相成長法によりこの基板上にシリコン層を堆積した (同図(f))。

⑨このシリコン層表面に接合を形成して太陽電池を作製した (同図(g))。

【0020】これらの方法によれば金属級シリコン基板表面にインジウムを接触させて液相成長を行うことにより不純物混入の少ない、太陽電池に好適なシリコン層が形成できる。また、鋳型を用いて直接板状の金属級シリコン基板を形成することにより、従来のキャスト法において基板をスライスする、時間のかかる面倒な工程が不要となる。さらにインジウムで液相成長する前に、基板表面層を金属溶媒により溶解した後、再析出させることで、偏析効果により大部分の不純物を表面層から取り除

【0 0 2 1】

【００２６】本発明に使用される鋳型としては横方向あるいは縦方向に板状に溝を設けたものであって、このような溝が一つの鋳型の中に複数個あってもよい。鋳型の材質としては加工の容易性や価格の点からカーボン・グラファイトが用いられるが、熔融／固化したシリコンを離型させる材料が塗布できてなおかつ融点がシリコンのそれよりも高いものであれば何でも良く、シリコン・カーバイドや窒化珪素あるいは窒化ホウ素等も使用可能である。また、鋳型は横方向の溝に対しては垂直方向に、縦方向の溝に対しては水平方向にそれぞれ非対称に形成

【表 1】

| | | 不純物総量 | | | |
|--------|------|-------|-------|--------|---------|
| | | 1ppm | 10ppm | 100ppm | 1000ppm |
| 太陽電池特性 | In溶媒 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | Sn溶媒 | ○ | △ | × | × |

(◎：標準と同等、○：やや悪い、△：かなり悪い、×：悪い)

【0035】その結果、表1に示すように、錫を溶媒に用いた場合には不純物濃度の総量が10ppm以上では特性(変換効率)が著しく悪くなるのに対し、インジウムを溶媒に用いた場合には1000ppm程度に基板が汚染されていても特性に大きな変化は見られなかった。

【0036】このことから、インジウムを溶媒に用いた液相成長法により単結晶シリコン基板上にシリコン層を成長させた場合、基板の不純物濃度が高くても良好な太陽電池特性を示すシリコン層が形成されることが示された。

【0037】(実験2)本実験では多結晶基板表面の不純物濃度と多結晶基板上に液相成長させたシリコン層を活性層(発電層)として太陽電池を形成したときの特性*

*との関連について検討した。

【0038】キャストインゴットからスライスした比抵抗 $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ の $p^+(100)$ 多結晶シリコン基板を意図的にCu, Fe, Ti等で不純物汚染させて、4段階の不純物覆度を持つ基板を用意し、それぞれに対して水素雰囲気中でインジウムあるいは錫を溶媒としてシリコン層を液相成長させ、その後に太陽電池を作製して特性を調べた。その際、不純物汚染させていない基板上に同様にしてインジウムあるいは錫を溶媒としてシリコン層を成長させた後に太陽電池を作製したものを標準として比較した。

【0039】

【表2】

| | | 不純物総量 | | | |
|--------|------|-------|-------|--------|---------|
| | | 1ppm | 10ppm | 100ppm | 1000ppm |
| 太陽電池特性 | In溶媒 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | Sn溶媒 | ○ | × | × | × |

(◎：標準と同等、○：やや悪い、△：かなり悪い、×：悪い)

【0040】その結果、表2に示すように、錫を溶媒に用いた場合には不純物濃度の総量が10ppm以上では特性(変換効率)が著しく悪くなるのに対し、インジウムを溶媒に用いた場合には1000ppm程度に基板が汚染されていても特性に大きな変化は見られなかった。

【0041】このことから、インジウムを溶媒に用いた液相成長法により多結晶シリコン基板上にシリコン層を成長させた場合、基板の不純物濃度が高くても良好な太陽電池特性を示すシリコン層が形成されることが示された。

【0042】実験1及び2の結果から、インジウムを溶媒に用いた液相成長法により、10ppm以上の不純物濃度を持つ結晶シリコン基板上にシリコン層を形成して

も、良質なシリコン層が得られることが分かった。

【0043】この理由として、①インジウムは金属元素と合金をつくりやすいため基板から染み出した不純物はインジウム溶媒中に留まること及び②堆積中のシリコン層にインジウムが入りにくいこと(例えば、950℃で液相成長させたシリコン層中のインジウム濃度は $5\times 10^{14}/\text{cm}^3$ 以下)によるためであると考えられる。

【0044】(実験3)本実験では、粒状の金属級シリコンを溶解/固化し、シート状の金属級シリコンを形成する方法を検討した。

【0045】図1(a)に示すように、横方向に板状の溝を設けたカーボン製の鋳型101を形成し、溝の表面に固化したシリコンを容易に取り出す目的で Si_3N_4 膜

を塗布した。粒状の金属級シリコン102を鋳型内の溝に投入し、蓋（鋳型）103を被せて電気炉内に置いた。シリコンの融点よりも高い一定温度にある時間保持し一粒状金属級シリコンを融液にした。次に電気炉の温度を徐々に下げて金属級シリコンを固化させた。固化した板状のシート104を鋳型から取り出し、シート表面付近の元素分析を行った。表3に原料の金属級シリコン、形成したシートの不純物分析の結果を示す。

【0046】

【表3】

| 不純物 | 粒状金属級S1 | シート状金属級S1 |
|-----|---------|-----------|
| B | 50ppm | 60ppm |
| Al | 4500ppm | 350ppm |
| Ni | 510ppm | 20ppm |
| Fe | 8200ppm | 4ppm |
| Cr | 370ppm | 2ppm |
| Mn | 130ppm | 1ppm |
| Ti | 250ppm | 4ppm |

【0047】全体的に不純物の大幅な減少がみられ、総量で約1/30となった。Seccoエッチングにより結晶粒界を顕在化させたところ、得られたシートの結晶粒径は数mm～数cmまで拡大しており、通常のキャスト法で得られるシリコンインゴットの場合と同等であった。

【0048】（実験4）本実験では、シート状の金属級シリコン基板すなわちシリコンシートの上に、不純物のより少ないp+シリコン層を形成する方法を検討した。実験3で得られたシートを図2（d）に示すようなカーボン・ボート205内に載置し、インジウムの金属溶媒206をシート上に接触させて電気炉内に入れ、1000℃に保持して金属級シリコンシート表面層をインジウム溶媒中に溶解させた。この状態をしばらく保持して十分に飽和した後、電気炉を制御して温度を下げ、溶媒中のシリコンを再びシリコンシート表面上に析出させた。一定時間析出させた後、シートに接触させたインジウム溶媒を取り除いて所望のシリコン析出層207を得た。

【0049】表4は、得られたシートの表面、すなわちシリコンシートの表面に析出したシリコン層に含まれる元素を分析した結果である。

【0050】

【表4】

| 不純物 | 析出シリコン層 |
|-----|---------|
| B | 10ppm |
| Al | 3ppm |
| Ni | <5ppm |
| Fe | 2.5ppm |
| Cr | 0.6ppm |
| Mn | <0.2ppm |
| Ti | <1ppm |

【0051】表4から、析出したシリコン層はシート状の金属級シリコンに比べて総量で1/20以下とさらに不純物の量が減少していることが確認された。

【0052】また熱起電力法によりpn判定したところ、析出したシリコン層207はp型（p+）であることが分かった。

【0053】（実験5）本実験では、実験3、4で得られた金属級シリコンシートの上にインジウムを溶媒とした液相成長法によりシリコン層を形成し、その表面形態などを調べた。

【0054】実験3で作製したシート基板104を図1（d）に示すようにカーボン・グラファイトで形成されたボート内に載置し、水素雰囲気中において過冷度4℃、成長開始温度950℃として降温速度-1℃/minでシリコン層107を30μm形成した。このシリコン層107が形成されたシリコンシートをシート1とする。また同様に、実験4で作製した析出シリコン層（p+）207を有するシート基板を図2（f）に示すようにカーボン・グラファイトで形成されたボート内に載置し、水素雰囲気中において過冷度4℃、成長開始温度950℃として降温速度-1℃/minでシート基板のp+層207上にシリコン層208を30μm形成した。このシリコン層208が形成されたシリコンシートをシート2とする。

【0055】シリコン層107及び208を形成した後、シリコン層107及び208表面を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で観察した。その結果、いずれの場合もシリコンシート104の表面あるいはp+層207の表面と同等であり、比較的平坦なシリコン層107及び208が得られていた。また、シリコン層107及び208の結晶粒径も、それぞれ下地であるシリコンシート104及び204の大きさを受け継いでいた。さらに成長させたシリコン層表面107及び208の表面のエッチピット密度はそれぞれ、約1×10⁵個/cm²及び約2×10⁴個/cm²であった。

【0056】（実験6）本実験では、実験5で作製したシート1及びシート2の上のシリコン層107及び208を活性層として薄膜太陽電池を形成した。

【0057】シリコン層107及び208の表面に、イ

オン打ち込み法により 80 keV 、 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ の条件で P を打ち込み、 950°C 、30 分間のアニール処理を行い n^+ 層 108 及び 209 を形成した。

【0058】その後、 n^+ 層 108 及び 209 の上に透明電極 (ITO ($0.085 \mu\text{m}$)) を、透明電極の上に集電電極 (Cr ($0.02 \mu\text{m}$) / Ag ($1 \mu\text{m}$) / Cr ($0.004 \mu\text{m}$)) を、真空蒸着により順次形成した。

【0059】また基板であるシート 1 及びシート 2 の裏面に、Al を蒸着して裏面電極を形成した。

【0060】このように作製した薄膜結晶太陽電池について AM1.5 ($100 \text{ mW} / \text{cm}^2$) 光照射下における I-V 特性を測定した。その結果、シート 1 の太陽電池に対して、セル面積 2 cm^2 で開放電圧 0.56 V 、短絡光電流 $27 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、曲線因子 0.75 となり、変換効率 11.3% を得た。またシート 2 の太陽電池に対して、セル面積 2 cm^2 で開放電圧 0.57 V 、短絡光電流 $28 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、曲線因子 0.78 となり、変換効率 12.4% を得た。

【0061】上述した各実験の結果から、 10 ppm 以上の不純物濃度を持つ結晶シリコン基板上にインジウムを溶媒に用いた液相成長法でシリコン層を形成することにより、良質なシリコン層が得られること、また粒状の金属級シリコンを溶融／固化してシリコンシートを作製し、その表面を金属溶媒で溶解／再析出させて p 型 (p+) のシリコン層 207 を形成した後、その上にインジウムを溶媒に用いた液相成長法でシリコン層を形成することで良好な特性を有する薄膜結晶太陽電池が形成できることが分かった。

【0062】なお、本発明で作製されるシリコン層の厚さは、効率の良い光吸収の観点から、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下とされるのが望ましい。

【0063】

【実施例】以下では、本発明に係る太陽電池の製造方法をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0064】（実施例 1）本例では、インゴットからスライスした低純度シリコンウエハ上に、インジウムを用いた液相成長法によりシリコン層を堆積し、これを活性層として薄膜太陽電池を形成した。

【0065】純度 98% の金属級シリコンを原料として CZ (Czochralski) 法によりインゴットを引き上げ、 0.5 mm 厚のウエハ状にスライスして金属級シリコン基板を作製した。作製した金属級シリコン基板の表面付近の元素分析を行ったところ、表 5 の結果を得た。

【0066】

【表 5】

(7)

特開平 10-98205

| 不純物 | 金属級 Si 基板 |
|-----|-----------|
| B | 8 ppm |
| Al | 2 ppm |
| Ni | <5 ppm |
| Fe | 1 ppm |
| Cr | 0.6 ppm |
| Mn | <0.2 ppm |
| Ti | <1 ppm |

10

【0067】また、金属級シリコン基板の結晶粒径は数 mm ～数 cm であり、比抵抗は $0.05 \Omega \cdot \text{cm}$ (p 型) であった。作製した金属級シリコン基板をカーボン・ボート内に載置し、インジウムを溶媒に用いた液相成長法により、水素雰囲気中において過冷却度 7°C 、成長開始温度 950°C として降温速度 $-2^\circ\text{C} / \text{min}$ でシリコン層を $50 \mu\text{m}$ 形成した。

【0068】次にシリコン層の表面に POCl_3 を拡散源として 900°C の温度で P の熱拡散を行って n^+ 層を形成し、 $0.5 \mu\text{m}$ 程度の接合深さを得た。形成された n^+ 層表面のデッド層をエッチングにより除去し、約 $0.2 \mu\text{m}$ の適度な表面濃度をもった接合深さを得た。さらに n^+ 層の上に透明導電膜 ITO を約 $0.1 \mu\text{m}$ 電子ビーム蒸着して形成し、さらにその上に集電電極 (Cr ($0.02 \mu\text{m}$) / Ag ($1 \mu\text{m}$) / Cr ($0.004 \mu\text{m}$)) を真空蒸着により形成した。また基板であるシートの裏面にも Al を蒸着して裏面電極を形成した。

【0069】このようにして作製した薄膜結晶太陽電池について AM1.5 ($100 \text{ mW} / \text{cm}^2$) 光照射下での I-V 特性について測定を行ったところ、セル面積 2 cm^2 で開放電圧 0.57 V 、短絡光電流 $31 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、曲線因子 0.77 となり、変換効率 13.6% を得た。

【0070】（実施例 2）本例では粒状の金属級シリコンを溶解／固化し、シート状の金属級シリコンを作製し、この上にインジウムを用いた液相成長法によりシリコン層を堆積し、これを活性層として薄膜太陽電池を形成した。以下では、図 1 の製造工程の手順に従い説明する。

【0071】(1) 120°C に加熱した塩酸／過酸化水素水混合溶液に粉末状の金属級シリコン (純度 98%) を通して不純物を浸出させた後、水洗／乾燥してから図 1 (a) に示すようにカーボン・グラファイト製の鋳型内の溝に充填した。このとき鋳型の溝の内面には予め Si_3N_4 粉末を分散させたシラノール溶液を鋳型内に塗布し、 400°C の熱処理をして離型用被膜を形成しておいた。

【0072】(2) 電気炉内に鋳型を没入し、シリコンの融点よりも高い一定温度 (1500°C) に保持した。

適当な時間（30分～1時間）経過したところで、 $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の降温速度で徐冷して固化させることにより、シート状の金属級シリコン（シリコンシート）104を得た。

【0073】表6は、作製したシリコンシート104の表面付近の元素分析を行った結果である。表6から、原料である金属級シリコンに比べて、シリコンシート内の不純物量は大幅に減少していることが確認された。また、シリコンシートの結晶粒径は数mm～数cmであり、比抵抗は $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ （p型）であった。

【0074】

【表6】

| 不純物 | 析出シリコン層 |
|-----|----------|
| B | 12 ppm |
| Al | 30 ppm |
| Ni | <5 ppm |
| Fe | 1 ppm |
| Cr | 0.8 ppm |
| Mn | <0.2 ppm |
| Ti | <1 ppm |

【0075】（3）作製したシリコンシートを図1（d）に示すようなカーボン・ボート内に載置し、インジウムを溶媒に用いた液相成長法により、水素雰囲気中において過冷却度 5°C 、成長開始温度 950°C として降温速度 $-1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ でシリコン層を $50\mu\text{m}$ 形成した。

【0076】（4）シリコン層の表面に POCl_3 を拡散源として 900°C の温度でPの熱拡散を行ってn+層を形成し、 $0.5\mu\text{m}$ 程度の接合深さを得た。形成されたn+層表面のデッド層をエッチングにより除去し、約 $0.2\mu\text{m}$ の適度な表面濃度をもった接合深さを得た。

【0077】（5）さらにn+層の上に透明電極として約 $0.1\mu\text{m}$ 厚のITOを電子ビーム蒸着で形成した。

【0078】（6）透明電極の上に、集電電極（Cr（ $0.02\mu\text{m}$ ）/Ag（ $1\mu\text{m}$ ）/Cr（ $0.004\mu\text{m}$ ））を真空蒸着により形成した。

【0079】（7）また基板であるシリコンシートの裏面に、Alを蒸着して裏面電極を形成した。

【0080】このように作製した薄膜結晶太陽電池についてAM1.5（ $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ）光照射下でのI-V特性を測定した。その結果、セル面積 2cm^2 において、開放電圧 0.56V 、短絡光電流 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子 0.78 となり、変換効率 13.1% を得た。

【0081】（実施例3）本例ではシリコンシートに錫の金属溶媒206を接触させてp+シリコン層を形成し、この上にインジウムを用いた液相成長法によりシリ

コン層を堆積し、これを活性層として薄膜太陽電池を形成した。以下では、図2の製造工程の手順に従い説明する。

【0082】（1） 120°C に加熱した塩酸／過酸化水素水混合溶液に粉末状の金属級シリコンを通して不純物を浸出させた後、水洗／乾燥してから図2（a）に示すようにカーボン・グラファイト製の鋳型内の溝に充填した。このとき鋳型の溝の内面には予め Si_3N_4 粉末を分散させたシラノール溶液を鋳型内に塗布し、 400°C の熱処理をして離型用被膜を形成しておいた。

【0083】（2）電気炉内に鋳型を投入し、シリコンの融点よりも高い一定温度（ 1460°C ）に保持した。適当な時間（30分～1時間）経過したところで、 $-6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の降温速度で徐冷して固化させることにより、シート状の金属級シリコン（シリコンシート）204を得た。

【0084】（3）固化した板状のシリコンシートを鋳型から取り出した後、作製したシリコンシートを図2

（d）に示すようなカーボン・ボート内に載置した。次に錫からなる金属溶媒をシリコンシート上に接触させて電気炉内に入れた。電気炉内を 1050°C に保持し、シリコンシートの表面層を錫溶媒中に溶解させた。この状態で数時間おいて十分に飽和したところで、電気炉を制御して温度を $-3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で下げ、溶媒中のシリコンを再びシリコンシートの表面上に析出させた。1時間析出させた後、ボートをスライドさせてシート上の銅溶媒を取り除き、所望のシリコン析出層207を得た。

【0085】表7は、得られたシートの表面、すなわちシリコンシートの表面に析出したシリコン層207に含まれる元素を分析した結果である。

【0086】

【表7】

| 不純物 | 析出シリコン層 |
|-----|----------|
| B | 6 ppm |
| Al | 0.4 ppm |
| Ni | <5 ppm |
| Fe | 1.4 ppm |
| Cr | 0.03 ppm |
| Mn | <0.2 ppm |
| Ti | <1 ppm |

【0087】表7から、原料である粒状の金属級シリコンに比べて、析出させたシリコン層207は著しく不純物の量が減少していることが確認された。また得られた再析出シリコン層の厚さはSEM/EDXによる断面観察から約 $60\mu\text{m}$ であった。

【0088】また熱起電力法によるpn判定では析出し

15

たシリコン層はp型(p+)であることが分かった。

【0089】(4) 作製したシリコンシートを図2(f)に示すようなカーボン・ボート内に載置し、インジウムを溶媒に用いた液相成長法により、水素雰囲気中において過冷却度7℃、成長開始温度930℃として降温速度-25℃/minでシリコン層を40μm形成した。

【0090】(5) シリコン層の表面にPOCl₃を拡散源として900℃の温度でPの熱拡散を行ってn+層を形成し、0.5μm程度の接合深さを得た。形成されたn+層表面のデッド層をエッチングにより除去し、約0.15μmの適度な表面濃度をもった接合深さを得た。

【0091】(6) さらにn+層の上に透明電極として約0.1μm厚のITOを電子ビーム蒸着で形成した。

【0092】(7) 透明電極の上に、集電電極(Cr(0.02μm)/Ag(1μm)/Cr(0.004μm))を真空蒸着により形成した。

【0093】(8) また基板であるシリコンシートの裏面に、Alを蒸着して裏面電極を形成した。

【0094】このように作製した薄膜結晶太陽電池についてAM1.5(100mW/cm²)光照射下でのI-V特性を測定した。その結果、セル面積2cm²において、開放電圧0.58V、短絡光電流31A/cm²、曲線因子0.76となり、変換効率13.7%を得た。

【0095】(実施例4) 本例ではガリウムからなる金属溶媒とSiC製の鋳型を用い、太陽電池を形成した点が実施例3と異なる。以下では、図2の製造工程の手順に従い説明する。

【0096】(1) 図2(a)に示すようなSiC製の鋳型を作製した後、鋳型内の溝の内面にSi₃N₄粉末を分散させたシラノール溶液を塗布し、600℃の熱処理をして離型用被膜を形成した。

【0097】(2) 120℃に加熱した塩酸/過酸化水素水混合溶液に粉末状の金属級シリコンを通して不純物を浸出させた後、水洗/乾燥してから鋳型内の溝に充填した。

【0098】(3) 電気炉内に鋳型を投入し、1480℃の一定温度に保持した。40分程経過したところで、-7.5℃/minの降温速度で徐冷して固化させることにより、シート状の金属級シリコン(シリコンシート)204を得た。

【0099】(4) 固化した板状のシリコンシートを鋳型から取り出し、得られたシリコンシートを図2(d)に示すようなカーボン・ボート内に載置し、ガリウムの金属溶媒をシート上に接触させて電気炉内に入れ、650℃に保持してシリコンシート表面層をガリウム溶媒中に溶解させた。この状態で数時間において十分に飽和したところで次に電気炉を制御して温度を-4℃/minの

(9)

16

速度で下げ、溶媒中のシリコンを再びシリコンシート表面上に析出させた。30分間析出させた後、ボートをスライドさせてシート上のガリウム溶媒を取り除き、所望のシリコン析出層207を得た。

【0100】表8は、得られたシートの表面、すなわちシリコンシートの表面に析出したシリコン層207に含まれるの元素を分析した結果である。

【0101】

【表8】

| 不純物 | 析出シリコン層 |
|-----|----------|
| B | 8ppm |
| Al | <0.1ppm |
| Ni | <5ppm |
| Fe | 0.2ppm |
| Cr | <0.01ppm |
| Mn | <0.2ppm |
| Ti | <1ppm |

【0102】表8から、原料である粒状の金属級シリコンに比べて、析出させたシリコン層207は著しく不純物の量が減少していることが確認された。また得られた再析出シリコン層の厚さはSEM/EDXによる断面観察から約40μmであった。

【0103】また熱起電力法によるpn判定では析出したシリコン層はp型(p+)であることが分かった。

【0104】(5) 作製したシリコンシートを図2

(f)に示すようなカーボン・ボート内に載置し、インジウムを溶媒に用いた液相成長法により、水素雰囲気中において過冷却度6℃、成長開始温度940℃として降温速度-1.0℃/minでシリコン層を40μm形成した。

【0105】(6) シリコン層の表面にPOCl₃を拡散源として900℃の温度でPの熱拡散を行ってn+層を形成し、0.5μm程度の接合深さを得た。形成されたn+層表面のデッド層をエッチングにより除去し、約0.2μmの適度な表面濃度をもった接合深さを得た。

【0106】(7) さらにn+層の上に透明電極として約0.1μm厚のITOを電子ビーム蒸着で形成した。

【0107】(8) 透明電極の上に、集電電極(Cr(0.02μm)/Ag(1μm)/Cr(0.004μm))を真空蒸着により形成した。

【0108】(9) また基板であるシリコンシートの裏面に、Alを蒸着して裏面電極を形成した。

【0109】このように作製した薄膜結晶太陽電池についてAM1.5(100mW/cm²)光照射下でのI-V特性を測定した。その結果、セル面積2cm²において、開放電圧0.56V、短絡光電流30mA/cm²、曲線因子0.76となり、変換効率12.8%を得

た。

【0110】（実施例5）本例ではインジウムの金属溶媒と Si_3N_4 製の鋳型を用い、太陽電池を形成した点が実施例3と異なる。以下では、図2の製造工程の手順に従い説明する。

【0111】（1）図2（a）に示すような Si_3N_4 製の鋳型を作製し、 120°C に加熱した塩酸／過酸化水素水混合溶液に粉末状の金属級シリコンを通して不純物を浸出させた後、水洗／乾燥してから鋳型内の溝に充填した。電気炉内に鋳型を投入し、 1460°C の一定温度に保持した。1時間経過したところで、 $-5^\circ\text{C}/\text{min}$ の降温速度で徐冷して固化させることにより、シート状の金属級シリコン（シリコンシート）204を得た。

【0112】（2）固化した板状のシリコンシートを鋳型から取り出し、得られたシリコンシートを図2（d）に示すようなカーボン・ボート内に載置し、インジウムの金属溶媒をシート上に接触させて電気炉内に入れ、 800°C に保持して金属級シリコンシート表面層をIn溶媒中に溶解させた。この状態で数時間において十分に飽和したところで次に電気炉を制御して温度を $-3^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で下げ、溶媒中のシリコンを再びシリコンシート表面上に析出させた。2時間析出させた後、ボートをスライドさせてシート上のインジウム溶媒を取り除き、所望のシリコン析出層207を得た。

【0113】表9は、得られたシートの表面、すなわちシリコンシートの表面に析出したシリコン層207に含まれるの元素を分析した結果である。

【0114】

【表9】

| 不純物 | 析出シリコン層 |
|-----|-----------|
| B | 5 ppm |
| Al | <0.1 ppm |
| Ni | <5 ppm |
| Fe | 0.1 ppm |
| Cr | <0.01 ppm |
| Mn | <0.2 ppm |
| Ti | <1 ppm |

【0115】表9から、原料である粒状の金属級シリコンに比べて、析出させたシリコン層207は著しく不純物の量が減少していることが確認された。また得られた再析出シリコン層の厚さはSBM/EDXによる断面観察から約 $40\mu\text{m}$ であった。

【0116】また熱起電力法によるpn判定では析出したシリコン層はp型（ p^+ ）であることが分かった。

【0117】（3）このシリコンシートの表面、すなわ

ち析出させたシリコン層207の上に、前述の溶解／再析出の工程で使用したインジウム金属溶媒とは別のインジウムを溶媒に用いて液相成長を行った。水素雰囲気中において過冷却度 4°C 、成長開始温度 950°C として降温速度 $-1^\circ\text{C}/\text{min}$ でシリコン層を $50\mu\text{m}$ 形成した。

【0118】（4）シリコン層の表面に POCl_3 を拡散源として 900°C の温度でPの熱拡散を行って n^+ 層を形成し、 $0.5\mu\text{m}$ 程度の接合深さを得た。形成された n^+ 層表面のデッド層をエッチングにより除去し、約 $0.2\mu\text{m}$ の適度な表面濃度をもった接合深さを得た。

【0119】（5）工程（4）で作製した n^+ 層の上に、透明電極として約 $0.1\mu\text{m}$ 厚のITOを電子ビーム蒸着で形成した。

【0120】（6）透明電極の上に、集電電極（Cr（ $0.02\mu\text{m}$ ）／Ag（ $1\mu\text{m}$ ）／Cr（ $0.004\mu\text{m}$ ））を真空蒸着により形成した。

【0121】（7）また基板であるシリコンシートの裏面に、Alを蒸着して裏面電極を形成した。

【0122】このように作製した薄膜結晶太陽電池に対して、 AM1.5 （ $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ）光照射下におけるI-V特性を測定した。その結果、セル面積 2cm^2 において、開放電圧 0.58V 、短絡光電流 $31\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子 0.78 となり、変換効率 14.0% を得た。

【0123】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明によれば、特性の良好な薄膜結晶シリコン太陽電池をインゴットからスライスすることなく簡便な工程で製造可能となった。これにより、量産性のある安価で良質の薄膜太陽電池を市場に提供できる。

【図面の簡単な説明】

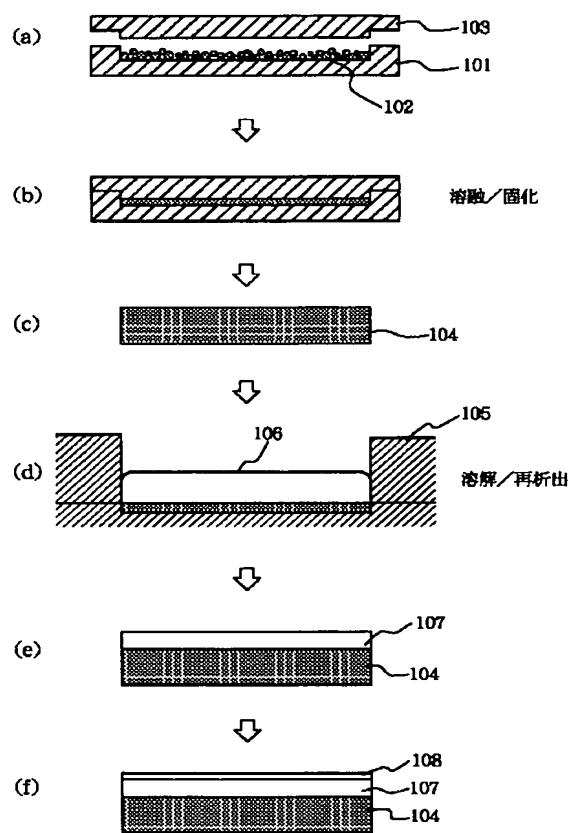
【図1】本発明に係る太陽電池の製造方法における各工程の一例を示した模式的な断面図である。

【図2】本発明に係る太陽電池の製造方法における各工程の他の一例を示した模式的な断面図である。

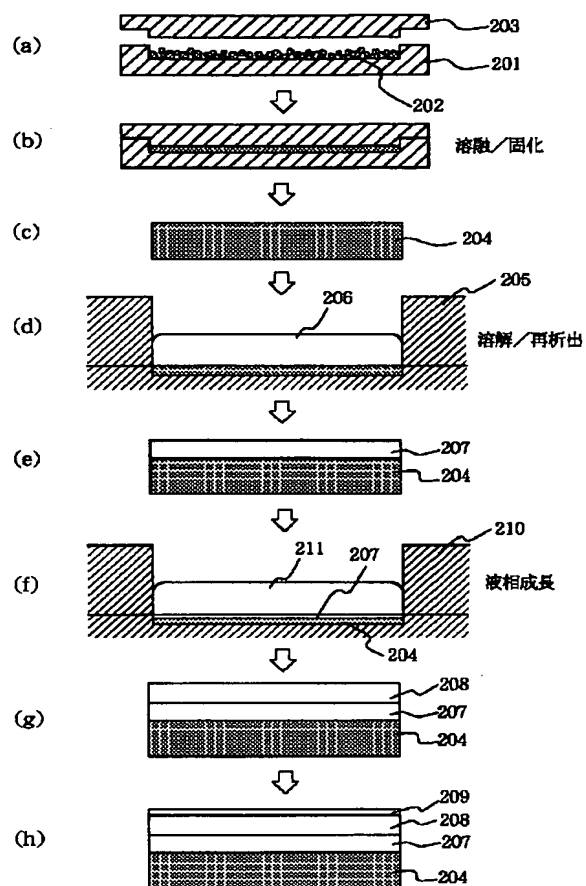
【符号の説明】

101, 103, 201, 203 鋳型、
102, 202 金属級シリコン、
104, 204 シリコンシート、
105, 205, 210 カーボン・ボート、
106, 211 インジウム、
206 金属溶媒、
207 再析出シリコン、
107, 208 シリコン（活性）層、
108, 209 n^+ 層。

【図1】



【図2】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第7部門第2区分
【発行日】平成14年1月11日(2002. 1. 11)

【公開番号】特開平10-98205
【公開日】平成10年4月14日(1998. 4. 14)
【年通号数】公開特許公報10-983
【出願番号】特願平8-248217
【国際特許分類第7版】

H01L 31/04
21/208

【F I】

H01L 31/04 X
21/208 Z

【手続補正書】

【提出日】平成13年6月26日(2001. 6. 26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶シリコン基体上に金属溶媒を用いた液相成長法によりシリコン層を形成する工程を含む太陽電池の製造方法において、前記結晶シリコン基体表面の不純物濃度の総量が10ppm以上であり前記金属溶媒がインジウムであることを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項2】 前記液相成長法が水素雰囲気中で行われることを特徴とする請求項1に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項3】 前記結晶シリコン基体が10ppm以上の不純物を含む金属級シリコンからなることを特徴とする請求項1または2に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項4】 鋳型に入れた金属級シリコンの粒を、溶融及び固化して板状の金属級シリコン基板を形成する工程と、インジウムを用いた液相成長法により前記金属級シリコン基板の表面にシリコン層を形成する工程とを、有することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項5】 前記鋳型の材質がカーボン・グラファイト、シリコン・カーバイトまたは窒化シリコンの中から選ばれることを特徴とする請求項4に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項6】 前記金属級シリコン基板と接する前記鋳型の表面は、少なくとも窒化シリコンを含む離型剤が被膜されていることを特徴とする請求項4または5に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項7】 鋳型に入れた金属級シリコンの粒を、溶

融及び固化して板状の金属級シリコン基板を形成する工程と、前記金属級シリコン基板の表面を金属溶媒により溶解した後、前記金属溶媒中のシリコンを前記金属級シリコン基板の表面に析出させて第一のシリコン層を形成する工程と、さらにインジウムを用いた液相成長法により前記第一のシリコン層の表面に第二のシリコン層を形成する工程とを、有することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項8】 前記鋳型の材質がカーボン・グラファイト、シリコン・カーバイトまたは窒化シリコンの中から選ばれることを特徴とする請求項7に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項9】 前記金属級シリコン基板と接する前記鋳型の表面は、少なくとも窒化シリコンを含む離型剤が被膜されていることを特徴とする請求項7または8に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項10】 前記第一のシリコン層は10ppm乃至100ppmの不純物を含むp型シリコンであることを特徴とする請求項7乃至9のいずれか1項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項11】 前記金属溶媒はインジウム、ガリウムまたは錫の中から選ばれることを特徴とする請求項7乃至10のいずれか1項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項12】 前記シリコン層の層厚が10μm以上であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項13】 前記シリコン層の層厚が10μm以上であることを特徴とする請求項7乃至11のいずれか1項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項14】 結晶シリコン基体上にシリコン層を有する太陽電池において、前記結晶シリコン基体表面の不純物濃度の総量が10ppm以上であることを特徴とする太陽電池。

【請求項15】 前記シリコン層が結晶シリコン基体上

にインジウムからなる金属溶媒を用いた液相成長法により形成されたものであることを特徴とする請求項 1 4 に記載の太陽電池。

【請求項 1 6】 前記液相成長法が水素雰囲気中で行われたものであることを特徴とする請求項 1 5 に記載の太陽電池。

【請求項 1 7】 前記結晶シリコン基体が 1 0 p p m 以上の不純物を含む金属級シリコンからなることを特徴とする請求項 1 4 乃至 1 6 のいずれか 1 項に記載の太陽電池。

【請求項 1 8】 前記結晶シリコン基体は、鋳型に入れた金属級シリコンの粒を、溶融及び固化して板状に成形して得られたものであることを特徴とする請求項 1 4 乃至 1 7 のいずれか 1 項に記載の太陽電池。

【請求項 1 9】 前記鋳型の材質がカーボン・グラファイト、シリコン・カーバイドまたは窒化シリコンの中から選ばれたものであることを特徴とする請求項 1 8 に記載の太陽電池。

【請求項 2 0】 前記結晶シリコン基体と接する前記鋳型の表面は、少なくとも窒化シリコンを含む離型剤が被膜されていることを特徴とする請求項 1 8 または 1 9 に記載の太陽電池。

【請求項 2 1】 前記シリコン層が、第一の金属溶媒中のシリコンを前記結晶シリコン基体の表面に析出させて第一のシリコン層を形成する工程と、インジウムからなる第二の金属溶媒を用いた液相成長法により前記第一のシリコン層の表面に第二のシリコン層を形成する工程と、により形成されてことを特徴とする請求項 1 4 乃至 2 0 のいずれか 1 項に記載の太陽電池。

【請求項 2 2】 前記第一のシリコン層は 1 0 p p m 乃至 1 0 0 p p m の不純物を含む p 型シリコンであることを特徴とする請求項 2 1 に記載の太陽電池。

【請求項 2 3】 前記第一の金属溶媒はインジウム、ガ

リウムまたは錫の中から選ばれることを特徴とする請求項 2 1 または 2 2 に記載の太陽電池。

【請求項 2 4】 前記シリコン層の層厚が 1 0 μ m 以上であることを特徴とする請求項 1 4 乃至 2 2 のいずれか 1 項に記載の太陽電池。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 0 1

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 本発明は太陽電池の製造方法に係わる。より詳細には、低コスト基板上に薄膜多結晶シリコンを積層した太陽電池及び太陽電池の製造方法に関する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 2

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0 0 1 2】 さらに本発明のもう一つ別の太陽電池の製造方法は、鋳型に入れた金属級シリコンの粒を、溶融及び固化して板状の金属級シリコン基板を形成する工程と、前記金属級シリコン基板の表面を金属溶媒により溶解した後、前記金属溶媒中のシリコンを前記金属級シリコン基板の表面に析出させて第一のシリコン層を形成する工程と、さらにインジウムを用いた液相成長法により前記第一のシリコン層の表面に第二のシリコン層を形成する工程とを、有することを特徴とする。本発明の太陽電池は、結晶シリコン基体上にシリコン層を有する太陽電池において、前記結晶シリコン基体表面の不純物濃度の総量が 1 0 p p m 以上であることを特徴とする。